

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08012926

PUBLICATION DATE : 16-01-96

APPLICATION DATE : 28-06-94

APPLICATION NUMBER : 06146401

APPLICANT : SEKISUI CHEM CO LTD;

INVENTOR : HATAI MUNEHIRO;

INT.CL. : C09D133/06 C08L 33/06 G02B 5/20 G02F 1/1335

TITLE : PRODUCTION OF PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a method for producing a photosensitive resin compsn. which contains a finely pulverized org. pigment, a good storage stability, and is esp. suitable for producing a color filter.

CONSTITUTION: A photosensitive resin compsn. is prepd. by dispersing an org. pigment in water contg. a nonionic surfactant having an HLB of 8-14, mixing the resulting dispersion with a nonionic surfactant having an HLB higher than 14, and further mixing with a water-sol. acrylic polymer and a photocross-linker.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-12926

(43) 公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 133/06	P F Z			
C 0 8 L 33/06	L H V			
G 0 2 B 5/20	1 0 1			
G 0 2 F 1/1335	5 0 5			

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-146401

(22) 出願日 平成6年(1994)6月28日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 畠井 宗宏

茨城県つくば市春日3-8-11-106

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 有機顔料が微細化された、保存安定性の良い、特にカラーフィルタの作製に適した感光性樹脂組成物の製造方法を提供する。

【構成】 有機顔料をHLB値が8~14のノニオン性界面活性剤を含む水中に分散し、得られた有機顔料分散液に、HLB値が14を超えるノニオン性界面活性剤を添加、混合し、次いで、水溶性アクリル系ポリマーと光架橋剤を添加、混合することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機顔料をHLB値が8～14のノニオン性界面活性剤を含む水中に分散し、得られた有機顔料分散液に、HLB値が14を超えるノニオン性界面活性剤を添加、混合し、次いで、水溶性アクリル系ポリマーと光架橋剤を添加、混合することを特徴とする感光性樹脂組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、感光性樹脂組成物の製造方法に関し、特に、カラー液晶表示装置のカラーフィルタの作製に適した感光性樹脂組成物の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】カラー液晶表示装置のカラーフィルタの作製に使用する感光性樹脂組成物として、溶剤系の組成物と水系の組成物がある。水系の組成物は、水に有機顔料を分散し、さらに水溶性の感光性樹脂を添加した組成物であるが、溶剤系の組成物に比較し、消防法上、工程上、作業環境面等において有利である。カラーフィルタの作製に適した水系の感光性樹脂組成物として特開平4-329545号公報に、特定のポリビニルアルコール水溶液に、顔料分散水溶液を混合し、光架橋剤としてジフェニルアミン-4-ジアゾニウム塩と4,4'-ビス-メトキシメチル-ジフェニルエーテルからなる重縮合生成物を添加溶解した組成物が開示されている。この発明では、顔料分散水溶液としては、顔料をノニオン性界面活性剤とn-ブタノールを含む水溶液に3本ロール等で練肉混合した後、平均粒径を250nm以下に加工した分散水溶液が使用されている。また、この発明において、ポリビニルアルコールは、顔料の分散剤として作用すると共に光架橋によって架橋されてバインダーとして作用するものである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記発明は有機顔料等の疎水性顔料に対して、親水性ポリマーであるポリビニルアルコールを分散剤として使用するため、顔料表面に吸着するポリマーの量が少なく、顔料の分散安定性が良くない。また、ノニオン性界面活性剤だけで顔料を分散すると顔料は微細化されるが、界面活性剤が低分子量であるので、顔料表面に安定な吸着層が形成されないため、顔料の保存安定性が良くない。本発明は、上記の問題点を解決するものであり、その目的は、有機顔料が微細化された、保存安定性の良い、特にカラーフィルタの作製に適した感光性樹脂組成物の製造方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の感光性樹脂組成物の製造方法は、有機顔料をHLB値が8～14のノニオン性界面活性剤を含む水中に分散し、得られた有機顔

料分散液に、HLB値が14を超えるノニオン性界面活性剤を添加、混合し、次いで、水溶性アクリル系ポリマーと光架橋剤を添加、混合することを特徴とする。

【0005】本発明で使用されるノニオン性界面活性剤としては、HLB値が8～14のものと、HLB値が14を超えるものがあるが、HLBとは、界面活性剤の分子内の親水性と親油性のバランス (hydrophilic-lipophilic balance) のことであり、界面活性剤の水に対する溶解性の大小を示す指標として用いられ、HLB値が大きくなると、親水性が大きくなるものである。

【0006】上記のノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミンエーテル、脂肪酸ジエタノールアמיד、ポリオキシエチレンラノリンアルコールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン脂肪酸エステル等が挙げられる。これらは、単独または2種以上併用して使用されてよい。

【0007】本発明で使用される有機顔料としては、従来からカラーフィルタの作製に使用されてきたものが使用可能であり、例えば、アゾキレート系、不溶性アゾ系、縮合アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、アントラキノ系、ペリノン系、カーボンブラック等があり、また、これらの混合物も使用可能である。

【0008】本発明で使用される水溶性アクリル系ポリマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、アクリルアמיד、N-メチロールアクリルアמיד、N,N-ジメチルアクリルアמיד、メタアクリルアמיד、N-イソプロピルアクリルアמיד、アクリロニトリル等をモノマーとして重合して得られるホモポリマーまたはコポリマーが挙げられる。

【0009】本発明で使用される光架橋剤としては、例えば、ジアゾ化合物、アジド化合物等が挙げられる。上記ジアゾ化合物とは、1分子中に1個、好ましくは2個以上のジアゾ塩を有するものを指し、芳香族ジアゾ化合物が好ましい。ジアゾ化合物の例としては、p-ジアゾジフェニルアミン；2,5-ジメトキシ-4-p-トリルメルカプトベンゼンジアゾニウム；2,5-ジメトキシ-4-ホルノベンゼンジアゾニウムとホルムアルデヒドとの縮合物等が挙げられる。

【0010】上記アジド化合物とは、1分子中に1個、好ましくは2個以上のアジド塩を有するものを指す。アジド化合物は、通常、スルホン酸またはスルホン酸塩の

形で使用される。アジド化合物の例としては、4, 4-ジアジドスツルベン-2, 2'-ジスルホン酸ナトリウム、2, 6-ビス(4-アジドベンゼール)アセトン-2-スルホン酸、2, 6-ビス(4-アジドベンゼール)アセトン-2, 2'-ジスルホン酸、2, 6-ビス(4-アジドベンゼール)シクロヘキサノン-2, 2'-ジスルホン酸、2, 6-ビス(4-アジドベンゼール)メチルシクロヘキサノン-2, 2'-ジスルホン酸等が挙げられる。

【0011】以下、本発明の感光性樹脂組成物の製造方法について説明する。まず、有機顔料をHLB値が8~14のノニオン性界面活性剤を含む水中に分散する。ここでHLB値が8~14のノニオン性界面活性剤を使用する理由は、有機顔料表面が疎水性であるので、ノニオン性界面活性剤が親水性よりもやや疎水性であるほうが有機顔料の微粒化が促進されるからである。ノニオン性界面活性剤のHLB値が14を超えると有機顔料は微粒化されず、HLB値が8未満ではノニオン性界面活性剤が水中に溶解しないので有機顔料を安定に分散できない。

【0012】上記の有機顔料分散工程における配合比率としては、有機顔料濃度が高くなると、分散安定性が低下するので、有機顔料は、有機顔料、ノニオン性界面活性剤および水中に、30重量%以下の濃度で配合されるのが好ましく、特に好ましくは20重量%以下である。

【0013】上記のノニオン性界面活性剤の濃度は、高くなると粘度が高くなり、塗布性が低下するので、有機顔料、ノニオン性界面活性剤および水中に、40重量%以下の濃度で配合されるのが好ましい。

【0014】また、有機顔料とノニオン性界面活性剤の重量比率は、ノニオン性界面活性剤が少なくなると分散性が悪くなり、ノニオン性界面活性剤が多くなると、塗布性が低下するので、顔料：ノニオン性界面活性剤=1:0.05~10が好ましい。

【0015】上記の有機顔料分散工程の攪拌は、サンドミル、ボールミル、ホモジナイザー等を使用して行えばよい。

【0016】次いで、上記のようにして得られた有機顔料分散液に、HLB値が14を超えるノニオン性界面活性剤を添加し、混合する。HLB値が14を超えるノニオン性界面活性剤の添加量は、少なくなると、添加する効果がなくなり、多くなると粘度が上昇し塗布性が悪くなるので、上記の有機顔料分散液中の、HLB値が8~14のノニオン性界面活性剤100重量部に対して、20~200重量部が好ましい。

【0017】HLB値が14を超えるノニオン性界面活性剤を添加する理由は、HLB値8~14のノニオン性界面活性剤が既に吸着された有機顔料表面の吸着層に、HLB値が14を超えるノニオン性界面活性剤を更に吸着させて、吸着層を厚

くするため、および

HLB値が14を超えるノニオン性界面活性剤が、有機顔料表面に既に吸着しているHLB値8~14のノニオン性界面活性剤に吸着することにより、やや疎水性であるHLB値8~14のノニオン性界面活性剤と、この工程の後に添加される親水性ポリマーである水溶性アクリル系ポリマーとの相溶性を向上せしめるためである。この効果を高めるために、HLB値が14を超えるノニオン性界面活性剤とHLB値8~14のノニオン性界面活性剤とは、同じ種類の官能基を有するものが好ましい。

【0018】上記の、HLB値が14を超えるノニオン性界面活性剤を添加し、混合した後の有機顔料分散液に、次に、水溶性アクリル系ポリマーを添加、混合する。水溶性アクリル系ポリマーの添加量は、少なくなると感度が悪くなり、多くなると塗布性が悪くなるので、上記の有機顔料分散液に含まれる全界面活性剤100重量部に対して、50~250重量部が好ましい。

【0019】次に、上記で得られた混合物に光架橋剤を添加、混合する。光架橋剤の添加量は、少なくなると架橋程度が不足し、多くなると顔料分散性が低下するので、水溶性アクリルポリマー100重量部に対して、1~30重量部が好ましい。

【0020】なお、上記の水溶性アクリル系ポリマーと光架橋剤の添加順序は、いずれが先でも構わないし、同時に添加してもよい。

【0021】

【作用】本発明の製造方法では、疎水性の有機顔料を、HLB値が8~14の、やや疎水性のノニオン性界面活性剤を含む水中で分散するので、有機顔料がよく微細化される。次いで、HLB値が14を超えるノニオン性界面活性剤を添加、混合するので、HLB値8~14のノニオン性界面活性剤が既に吸着された有機顔料表面の吸着層に、HLB値が14を超えるノニオン性界面活性剤が更に吸着し、吸着層が厚くなること、およびHLB値が14を超えるノニオン性界面活性剤が、有機顔料表面に既に吸着しているHLB値8~14のノニオン性界面活性剤に吸着することにより、HLB値が8~14の、やや疎水性のノニオン性界面活性剤と、親水性ポリマーである水溶性アクリル系ポリマーとの相溶性を向上せしめること、以上の2つの理由により、得られた感光性樹脂組成物は、長期間に渡って顔料を分離することなく安定に保存される。

【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

(実施例1) 青色系顔料のフタロシアニンブルー(大日本インキ社製、商品名「Fastogen Blue TGR」)、紫色系顔料のジオキサジンヴァイオレット(大日本インキ社製、商品名「Fastogen Super Violet RVS」)、界面活性剤としてHLB値10のポリオキシエチレンアルキル

フェニルエーテル（第一工業製薬社製、商品名「ノイゲンEA80」）および水を下記の組成で配合し、粒径2mmのガラスビーズを詰めたサンドミルに入れ、2500rpmで2時間分散した。

フタロシアニンブルー	20重量%
ジオキサジンヴァイオレット	2重量%
界面活性剤（HLB値10）	3重量%
水	75重量%

【0023】得られた顔料分散液からガラスビーズを除

フタロシアニンブルー	9.9重量%
ジオキサジンヴァイオレット	0.99重量%
界面活性剤（HLB値10）	1.49重量%
界面活性剤（HLB値17）	0.99重量%
ポリ2-ヒドロキシエチルメタクリレート	4.95重量%
水	81.68重量%

【0024】次に、得られた組成物に感光性を付与させるために、得られた組成物100重量部に対して、p-ジアゾジフェニルアミン0.5重量部を添加して感光性樹脂組成物を製造した。

【0025】（比較例1）実施例1におけるHLB値10の界面活性剤、HLB値17の界面活性剤およびポリ2-ヒドロキシエチルメタクリレートの代わりに、ポリビニルアルコール（日本合成化学工業社製、商品名「KP-06」、平均重合度600、ケン化度70）を実施

フタロシアニンブルー	9.9重量%
ジオキサジンヴァイオレット	0.99重量%
ポリビニルアルコール	7.43重量%
水	81.68重量%

【0026】次に、得られた組成物に感光性を付与させるために、得られた組成物100重量部に対して、p-ジアゾジフェニルアミン0.5重量部を添加して感光性樹脂組成物を製造した。

【0027】（比較例2）実施例1におけるHLB値17の界面活性剤の代わりに、同量の、実施例1と同様のHLB値10の界面活性剤を使用し、このHLB値10の界面活性剤を、実施例1における最初に有機顔料を分

フタロシアニンブルー	9.9重量%
ジオキサジンヴァイオレット	0.99重量%
界面活性剤（HLB値10）	2.48重量%
ポリ2-ヒドロキシエチルメタクリレート	4.95重量%
水	81.68重量%

【0028】次に、得られた組成物に感光性を付与させるために、得られた組成物100重量部に対して、p-ジアゾジフェニルアミン0.5重量部を添加して感光性樹脂組成物を製造した。

【0029】（比較例3）実施例1におけるHLB値10の界面活性剤の代わりに、同量の、実施例1と同様のHLB値17の界面活性剤を使用し、このHLB値17

フタロシアニンブルー	9.9重量%
ジオキサジンヴァイオレット	0.99重量%

いた後、HLB値17のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（第一工業製薬社製、商品名「ノイゲンEA177」）を、最終的に得られた組成物の組成が以下になるように添加し、ホモミキサーにより1時間混合した。次に、ポリ2-ヒドロキシエチルメタクリレート（平均重合度600）の10重量%水溶液を最終的に得られた組成物の組成が以下になるように添加し、ホモミキサーにより1時間混合した。この結果、最終的に得られた組成物の組成は、以下の通りであった。

9.9重量%
0.99重量%
1.49重量%
0.99重量%
4.95重量%
81.68重量%

例1のHLB値10の界面活性剤、HLB値17の界面活性剤およびポリ2-ヒドロキシエチルメタクリレートの合計量に等しい量だけ使用し、他の成分は実施例1と同様の配合割合として一度に配合した後、この配合物を実施例1と同様のサンドミルを使用し、2500rpmで2時間分散した後、実施例1と同様のホモミキサーで2時間混合した。なお、最終的に得られた組成物の組成は、以下の通りであった。

9.9重量%
0.99重量%
7.43重量%
81.68重量%

散させるときに使用したHLB値10の界面活性剤に加えて使用して、有機顔料を分散させたこと、およびサンドミルで2500rpmで2時間の顔料分散に続く、ホモミキサーで1時間混合する際に、新たに界面活性剤を添加しなかったことの他は、実施例1と同様にして組成物を製造した。なお、最終的に得られた組成物の組成は、以下の通りであった。

9.9重量%
0.99重量%
2.48重量%
4.95重量%
81.68重量%

の界面活性剤を、実施例1において使用したHLB値17の界面活性剤に加えたものを使用して、有機顔料を分散させたこと、およびサンドミルで2500rpmで2時間の顔料分散に続く、ホモミキサーで1時間混合する際に、新たに界面活性剤を添加しなかったことの他は、実施例1と同様にして組成物を製造した。なお、最終的に得られた組成物の組成は、以下の通りであった。

9.9重量%
0.99重量%

界面活性剤 (HLB値17)	2.48重量%
ポリ2-ヒドロキシエチルメタクリレート	4.95重量%
水	81.68重量%

【0030】次に、得られた組成物に感光性を付与させるために、得られた組成物100重量部に対して、p-ジアゾジフェニルアミン0.5重量部を添加して感光性樹脂組成物を製造した。

【0031】(比較例4)実施例1におけるHLB値10の界面活性剤とHLB値17の界面活性剤を混合したものをを用いて、有機顔料を分散させたこと、およびサンドミルで2500rpmで2時間の顔料分散に続く、ホモミキサーで1時間混合する際に、新たに界面活性剤を添加しなかったことの他は、実施例1と同様にして組成物を製造した。なお、最終的に得られた組成物の組成は、実施例1の組成物と同様であった。

【0032】次に、得られた組成物に感光性を付与させるために、得られた組成物100重量部に対して、p-ジアゾジフェニルアミン0.5重量部を添加して感光性樹脂組成物を製造した。

#### 【0033】性能評価

実施例および比較例で得られた感光性樹脂組成物を、1ヶ月間、冷暗所に保存した後、それぞれ以下の試験を行った。感光性樹脂組成物の約10mlを、ソーダーガラス基板(100mm×100mm×厚み2mm)に、スポイトにて全面塗布後、スピncerターにより800rpmで60秒間回転させて塗膜を作製した。得られた塗膜をホットプレート上で60℃で3分間乾燥した。乾燥後の塗膜を肉眼で観察し、顔料が凝集している部分の数(凝集数)を測定した。なお、この試験は5枚のソーダーガラス基板について行い、試験結果はその平均値で表

した。結果は表1の通りであった。

#### 【0034】

##### 【表1】

#### 【0035】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物の製造方法の構成は、前記した通りであり、この製造方法は、水系の感光性樹脂組成物の製造方法であり、溶剤系に比較し、作業性がよい方法である。有機顔料をHLB値が8~14のノニオン性界面活性剤を含む水中で分散するので、有機顔料の微細化の進んだ感光性樹脂組成物が得られる。有機顔料を分散した後、更に高HLB値の界面活性剤を添加するので、水溶性感光性樹脂との相溶性が良くなり、また有機顔料表面のノニオン性界面活性剤の吸着層も厚くなり、有機顔料の分散安定性が良い感光性樹脂組成物を得ることができる。